

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-288405

(43)Date of publication of application : 17.10.2000

(51)Int.Cl.

B01J 35/02

A61L 9/00

B01D 53/86

B01J 21/06

(21)Application number : 11-096494

(71)Applicant : OTSUKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.04.1999

(72)Inventor : SUZUE MASAYOSHI  
TANAKA TOMOHIRO

(54) PHOTOCATALYST BODY AND REMOVING METHOD OF HARMFUL MATERIAL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate handling, to secure large contact surface area with a material to be treated and to easily separate a porous particle from the material to be treated by granulating fibrous titanium oxide to from the porous particle.

SOLUTION: The photocatalyst body is formed by granulating the fibrous titanium oxide. Though the shape of the photocatalyst body is particularly not limited, the average particle diameter is, for example, controlled to 20  $\mu\text{m}$  to 5 mm. The producing method of the porous granular photocatalyst body is, for example, by adding a binder into the titanium oxide, granulating it by a continuous stirring granulator, or the like, and heat-treating the resultant granulated body at from 150° C up to 800° C at need. As the binder, an organic binder such as polyvinyl alcohol or an inorganic binder such as colloidal silica is used. The crystal form of the fibrous titanium oxide used in such a case is a single form of rutile type, anatase type, brookite type, monoclinic type or amorphous type or a multiple form of  $\geq 2$  kinds thereof.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-288405

(P2000-288405A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テマコード*(参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 C 0 8 0
			D 4 D 0 4 8
A 6 1 L 9/00		A 6 1 L 9/00	C 4 G 0 6 9
B 0 1 D 53/88	Z A B	B 0 1 J 21/06	M
B 0 1 J 21/06		B 0 1 D 53/38	Z A B J
審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-96494

(22) 出願日 平成11年4月2日 (1999. 4. 2)

(71) 出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72) 発明者 鈴江 正義

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(72) 発明者 田中 智博

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒体及び該光触媒体を用いた有害物質の除去方法

(57) 【要約】

【課題】 取扱いが容易で、被処理物に対し大きな接触面積を確保することができるとともに、被処理物からの分離が容易な酸化チタンからなる光触媒体を得る。

【解決手段】 繊維状酸化チタンを造粒し多孔質粒子にしたことを特徴としている。



(2)

特開2000-288405

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維状酸化チタンを造粒し多孔質粒子にしたことを特徴とする光触媒体。

【請求項2】 繊維状酸化チタン及び粒子状酸化チタンの混合物を造粒し多孔質粒子にしたことを特徴とする光触媒体。

【請求項3】 繊維状酸化チタンまたは粒子状酸化チタンの結晶構造が非晶質型、単斜晶型、アナターゼ型、ルチル型の単独または混合系であることを特徴とする請求項1または2に記載の光触媒体。

【請求項4】 有害物質を含有する流体に請求項1～3のいずれか1項に記載の光触媒体を接触させ、そのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射して有害物質を酸化または分解することを特徴とする有害物質の除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光触媒体及び該光触媒体を用いた有害物質の除去方法に関するものであり、さらに詳細には、有害物質を含有する流体、例えば

【0002】

【従来の技術】 酸化チタンは光触媒活性を有しており、水処理、空気浄化、水素製造その他の用途において近年特に注目されており、種々の検討がなされている。

【0003】 光触媒においては、表面積の大きいものが好ましく、このような観点から微粉末状の酸化チタンが一般に用いられている。このような微粉末状酸化チタンを用いて廃棄物等を処理するには、例えば特公平2-9850号公報等

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、微粉末状酸化チタンは非常に粒子径が小さいため、空气中に飛散しやすく、粉塵発生により作業環境が悪化するという問題があった。また、上述のように、被処理液中に懸濁して用いる場合、処理後光触媒を分離するのに著しい手間を要するという問題があった。また、光触媒をカラム

【0005】 本発明の目的は、取扱いが容易で、被処理物に対し大きな接触面積を確保することができるとともに、被処理物からの分離が容易な光触媒体及び該光触媒体を用いた有害物質の除去方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の光触媒体は、繊維状酸化チタンを造粒し多孔質粒子にしたことを特徴としている。

【0007】 本発明においては、繊維状酸化チタン及び粒子状酸化チタンを混合し、この混合物を造粒して多孔質粒子にしてもよい。この場合、粒子状酸化チタンの混合割合は、繊維状酸化チタン100重量部に対し、100重量部以下であることが好ましく、さらに好ましくは30重量部以下である。

【0008】 本発明の光触媒体は、繊維状酸化チタン同士が互いに絡むようにして造粒された多孔質の顆粒状粒子である。従って、粒子の内部まで多孔質構造が連続しており、粒子の内部まで被処理物の流体が浸透することができる。従って、造粒物であっても優れた光触媒活性を示す。

【0009】 本発明で用いている酸化チタンは、繊維状であるので、単位重量部及び単位体積当たりに対して大きな表面積を有している。本発明の光触媒体は、このような繊維状酸化チタンを造粒した多孔質粒子であるので、被処理物に対し大きな接触面積を確保することができる。また、大きな接触面積を確保することができるにもかかわらず、繊維が絡み合った造粒物であるので、被処理物からの分離が容易である。

【0010】 本発明において用いることのできる繊維状酸化チタンの結晶型としては、ルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型、単斜晶型のいずれであってもよく、非晶質型であってもよい。また、ルチル型と単斜晶型、アナターゼ型と単斜晶型、単斜晶型と非晶質型等、これらの結晶型の2種以上が複合したものであってもよい。

【0011】 また、繊維状酸化チタンとしては、触媒活性を高めるためもしくは吸収光スペクトルをシフトさせるため等の目的で、Pt、Pd等を担持させたものや、Fe、Co、Ni等を固溶させたものを用いてもよい。

【0012】 これらの繊維状酸化チタンの形状としては、平均繊維径0.05～30μm、好ましくは0.1～5μm、平均繊維長3μm～500μm、好ましくは5μm～200μm、平均アスペクト比3～1000、好ましくは6～200のものを例示できる。

【0013】 上記繊維状酸化チタンは、例えば以下のような方法で製造することができる。例えば、繊維状単斜晶型酸化チタンは、特許第2704351号に開示された方法に準じて製造できる。すなわち、例えば、4チタン酸カリウム繊維を酸処理して得た二酸化チタン水和物繊維を80～350℃で加熱処理し、次いで500～650℃で加熱処理することにより製造できる。

【0014】 また、繊維状アナターゼ型酸化チタンは、上記二酸化チタン水和物繊維を乾燥した後、800～1000℃で2時間程度加熱処理することにより製造できる。また、繊維状ルチル型酸化チタンは、例えば、特開昭62-223323号に開示の方法に準じて製造することができ、チタニウムアルコキシドを加水分解・重縮合させてチタン化合物ゲル繊維を得、これを加熱するこ

(3)

特開2000-288405

3

とにより製造できる。

【0015】複合系繊維状酸化チタンは、例えば、特願平10-276804号に開示された方法に準じて製造できる。例えば、上述の二酸化チタン水和物をエタノールに分散させ、オートクレーブ中約320℃で1時間熱処理することにより、単斜晶型とアナターゼ型が複合した繊維を得ることができる。

【0016】これらの繊維状酸化チタンの中でも、単斜晶型のものは繊維強度が強く、本発明の光触媒体の強度を向上させることができるため特に好ましい。また、単斜晶型とアナターゼ型、単斜晶型と非晶質型、単斜晶型とルチル型、アナターゼ型とルチル型等、2種以上の結晶型が複合した繊維を用いると触媒活性が向上するため好ましい。

【0017】また、これらの繊維状酸化チタンの2種以上を組み合わせることもできる。かかる組み合わせとしては、例えば、繊維状単斜晶型酸化チタンと単斜晶型とアナターゼ型の複合した繊維状酸化チタンを組み合わせる、繊維状単斜晶型酸化チタンと繊維状アナターゼ型酸化チタンを組み合わせるといった組み合わせを例示できる。

【0018】本発明の光触媒体は、上記繊維状酸化チタンが造粒されてなるものである。ここで、光触媒体の形状としては、特に制限されるものではないが、例えば平均粒径20μm～5mmのものが例示できる。

【0019】かかる顆粒状光触媒体は、例えば以下のようにして製造できる。すなわち、繊維状酸化チタン100重量部に対して結合剤を1～100重量部程度添加し、スプレードライ造粒機、スバルタン造粒機、連続攪拌造粒機等により造粒することにより製造できる。

【0020】ここで、結合剤としては、有機または無機の結合剤を用いることができる。有機結合剤としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等を例示できる。また、無機結合剤としては、水ガラス、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、コロイダルチタニア等を例示できる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0021】造粒に際しては、上述のように、粉末状酸化チタンを同時に造粒することができ、それにより繊維状酸化チタン及び粒子状酸化チタンが相互に結合した形態で顆粒状に形成されている光触媒体を得ることができる。

【0022】得られた造粒物は、顆粒強度を向上させる目的、または酸化チタンの結晶型を変換させる目的で、必要に応じて150～800℃までの温度で熱処理して用いてもよい。また、造粒物とした後、Pt、Pd等を担持させたり、Fe、Co、Ni等を固溶させてもよい。

4

【0023】有機結合剤を用いて造粒したものについては、造粒後得られた顆粒物を熱処理することにより、有機バインダーを分解除去することができる。この時、繊維の接触部分が部分的に熔融とすることにより、繊維同士が互いに結合し強固に絡み合った構造のものにすることができる。

【0024】コロイダルシリカ、コロイダルチタニア、コロイダルアルミナなどの無機結合剤を用いて造粒したものは、造粒後顆粒物を熱処理することにより、繊維状酸化チタンの表面の一部または全部を覆うシリカ、チタニア、アルミナ等を介して繊維同士の接触部分が互いに強固に結合した造粒物を得ることができる。

【0025】これらのシリカ、チタニア、アルミナ等は、繊維同士を結合させる結合剤として働くのみならず、助触媒として、あるいはそのもの自体も光触媒として働き、本発明の光触媒体の活性向上に寄与することができる。

【0026】本発明の光触媒体により、分解あるいは酸化して除去可能な有害物質としては、各種の生物学的酸素要求物質や大気汚染物質等を例示でき、例えば、ポリ塩化ビフェニル、フロン、トリハロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ダイオキシン等の有機ハロゲン化合物、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類、アンモニア、窒素酸化物等の窒素化合物、亜硫酸ガス等の硫黄化合物、メタノール、エタノール等のアルコール類、メルカプタン、メチルメルカプタン等のメルカプタン類、アミノ酸類、蛋白質類、油脂類、界面活性剤等の洗剤成分、除草剤、殺虫剤、殺菌剤等、細菌、真菌、ウィルス等の微生物類等を例示できる。

【0027】また、本発明の光触媒体は、水の分解による水素の製造や有機合成反応触媒等にも使用することができる。本発明の光触媒体の使用に際しては、光触媒体を処理対象物質に接触させ、使用する酸化チタンのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射する。酸化チタンのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光としては、紫外線を含有する光が好ましく、例えば、太陽光や蛍光灯、ブラックライト、ハロゲンランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀灯等の光を用いることができる。特に300～400nmの近紫外線を含有する光が好ましい。光の照射量、照射時間等は処理対象物質の量等によって適宜設定できる。

【0028】処理後の光触媒体は、フィルターや金網等を用いて容易に被処理流体から分離できる。また、本発明の光触媒体を気体の処理に用いる場合も、排出する気体中に粉塵が混入することは殆どないため、気体の処理においても好適に使用することができる。また、本発明の光触媒体をカラム等の被処理流体が通過する管内に充填して用いる場合、従来の微粒子状酸化チタンに比べ圧力損失を著しく低減させることができる。

(4)

特開2000-288405

5

【0029】

【実施例】以下に実施例を挙げ本発明を更に詳細に説明する。なお、特にことわらない限り%は重量%を示す。

【0030】（実施例1）繊維状単斜晶型酸化チタン（商品名「MTW」、大塚化学株式会社製、平均繊維径0.2 $\mu$ m、平均繊維長10 $\mu$ m、平均アスペクト比50）250gを、コロイダルシリカ（商品名「スノーテックス20」、日産化学株式会社製、固形分含量20%）333gを脱イオン水1677gで希釈した液中に均一分散し、スラリー化した。このスラリー液をラボスプレードライヤーR2型（坂本製作所製）に熱風温度250℃、ディスク回転速度13000rpmの条件下で、送液ポンプにて液送し、造粒乾燥物を得た。

【0031】得られた造粒物を500℃で2時間熱処理し、シリカバインダーにより強固に結着した造粒物からなる本発明の光触媒体（平均粒子径約50 $\mu$ m）を得た。得られた造粒物の走査型電子顕微鏡写真を図1及び図2に示す。図1及び図2から明らかなように、得られた造粒物は、繊維が互いに絡み合った多孔質構造を有する粒子である。

【0032】（実施例2）コロイダルシリカに代えてコロイダルチタニア（商品名「STS-01」、石原産業株式会社製、固形分含量30%）を用いた以外は、実施例1と同様にして、チタニアバインダーにより強固に結着した造粒物からなる本発明の光触媒体（平均粒子径約50 $\mu$ m）を得た。

【0033】（実施例3）繊維状単斜晶型酸化チタン250gに代えて、繊維状単斜晶型酸化チタン230gとアナターゼ型微粒子酸化チタン（商品名「ST-01」、石原産業株式会社製、平均粒子径0.7 $\mu$ m）20gの混合物を使用した以外は、実施例1と同様にして繊維状酸化チタンと微粒子酸化チタンが混在して結着した造粒物からなる本発明の光触媒体（平均粒子径約70 $\mu$ m）を得た。

【0034】（実施例4）繊維状単斜晶型酸化チタン（実施例1で用いたもの）250gを10%ポリビニルアルコール水溶液2リットル中に均一分散させ、その後実施例1と同条件にて造粒乾燥物を得た。この造粒物の平均粒子径は約200 $\mu$ mであった。

【0035】次いでこの造粒物を950℃にて2時間熱処理し、本発明の光触媒体（平均粒子径約130 $\mu$ m）を得た。このものは、熱処理によりポリビニルアルコールが分解除去されていたが、原料繊維の接触部位が部分溶解により相互に結合することにより実施例1と同様のポーラス（多孔質）構造を有する造粒物の形状を保持するものであった。また、このものは水分散させても引き続き造粒物の形状を維持する程度の強度を有していた。このものはXRD分析により、アナターゼ型結晶構造の繊維からなるものであることが確認された。

【0036】（実施例5）繊維状単斜晶型酸化チタン

6

（実施例1と同じもの）30gを、ハイスピードミキサー（型番：LFS-GS-2J型、深江工業株式会社製）に投入し100rpmで撹拌しながらコロイダルシリカ（実施例1と同じもの）22.5gを脱イオン水67.5gで希釈したバインダー液20gをスプレーし、造粒物を得た。該造粒物を600℃で熱処理し、シリカバインダーにより強固に結着した光触媒体を得た。得られた光触媒体の平均粒子径は30 $\mu$ mであった。得られた造粒物の走査型電子顕微鏡写真を図3に示す。図3から明らかなように、得られた造粒物は、繊維が絡み合った多孔質の造粒物である。

【0037】（実施例6）繊維状単斜晶型酸化チタン（実施例1と同じもの）30gをハイスピードミキサーに投入し、800rpmで撹拌しながらコロイダルチタニア（実施例2と同じもの）15gを脱イオン水75gで希釈したバインダー液30gをスプレーし平均粒子径800 $\mu$ mの造粒物を得た。次いで該造粒物を500℃で2時間熱処理し、チタニアで強固に結着した平均粒子径35 $\mu$ mの光触媒体を得た。

【0038】（実施例7）繊維状アナターゼ型酸化チタン（4チタン酸カリウム繊維を酸処理して得た二酸化チタン水和物繊維を900℃で2時間加熱処理して得たもの）30gと粒子状アナターゼ型酸化チタン5gをハイスピードミキサーに投入し、回転数300rpmで撹拌しながらコロイダルアルミナ（商品名「アルミナソル100」、日産化学株式会社製、固形分含量10%）45gを脱イオン水45gで希釈した希釈液30gをスプレーし、造粒物を得た。造粒物の平均粒子径は80 $\mu$ mであった。得られた造粒物を、550℃で2時間熱処理し、強固に結着した平均粒子径50 $\mu$ mの光触媒体を得た。

【0039】【固液分離性の評価】実施例1、実施例2、実施例3の各光触媒体（造粒物）を、水100mlを入れたメスシリンダー中に添加し、十分に撹拌した後静置し、固液分離性を評価した。比較として、市販の微粉末状酸化チタンである商品名「ST-01」（比較例1）及び商品名「P-25」（比較例2：デグサ社製、アナターゼ/ルチル混合型酸化チタン微粒子、平均粒子径21nm）を用いて上記と同様にして被処理水100ml中に添加し、十分に撹拌した後静置した。

【0040】図4は、30分静置した後の状態を示す写真である。微粒子酸化チタンの比較例1及び比較例2は全体が白濁した状態であるのに対し、実施例1では60ml、実施例2では80ml、実施例3では70ml程度のところまで清澄化している。

【0041】図5は、一夜静置後の状態を示している。微粒子酸化チタンの比較例1及び比較例2は依然として全体が白濁した状態であるのに対し、実施例1～3では、完全に固液分離している。

【0042】以上のことから、本発明に従う実施例1～

(5)

特開2000-288405

7

8

3は、固液分離性に優れていることがわかる。従って、光触媒体として使用した後、速やかに分離できることがわかる。

【0043】〔メタノール分解による光触媒活性の評価〕濃度200ppmのメタノール水溶液500ml中に実施例1、2、5及び7の光触媒体を各々0.5g分散、懸濁させ、スターラーを用いて攪拌を続けながら紫外線を照射し、60、120及び180分後の水溶液中のメタノール減少量（濃度）をガスクロマトグラフィーにより定量することにより評価した。結果を図6に示す。

【0044】〔フェノール分解による光触媒活性の評価〕メタノールに代えてフェノール水溶液を用い、光触媒体として実施例3、4及び6の光触媒体を用いた以外は上記メタノール分解試験と同様にして本発明の光触媒体の分解能を評価した。結果を図7に示す。

【0045】図6及び図7から明らかなように、本発明に従う実施例1～7の光触媒体は良好な光触媒活性を示している。特に、コロイダルチタニアを無機結着剤として用いた実施例2及び実施例7は優れた光触媒活性を示している。これは、繊維状酸化チタンの表面に存在する

しているためと思われる。

【0046】

【発明の効果】本発明の光触媒体は、繊維状酸化チタンを造粒した多孔質粒子であるので、粉塵等の発生がほとんどなく取扱いが容易である。また被処理物に対し大きな接触面積を確保することができ、高い光触媒活性を示す。また、被処理流体である液体や気体からの分離が極めて容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う実施例1の光触媒体を示す電子顕微鏡写真。

【図2】本発明に従う実施例1の光触媒体を拡大して示す電子顕微鏡写真。

【図3】本発明に従う実施例5の光触媒体を示す電子顕微鏡写真。

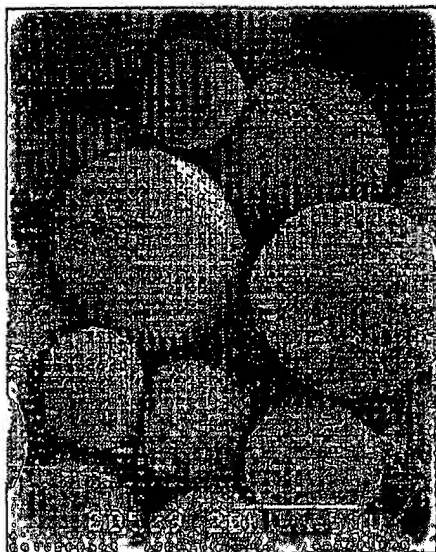
【図4】固液分離性の評価試験結果（30分静置後）を示す写真。

【図5】固液分離性の評価試験結果（一夜静置後）を示す写真。

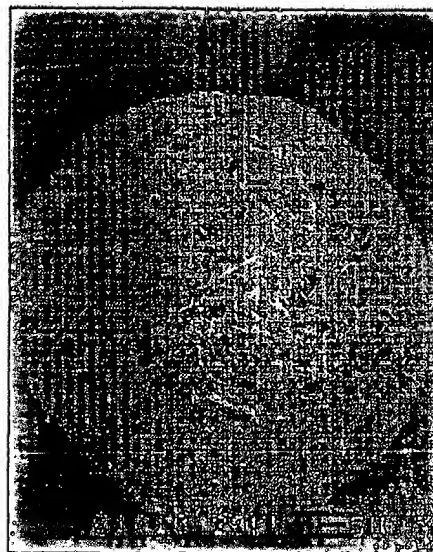
【図6】メタノール分解試験結果を示す図。

【図7】フェノール分解試験結果を示す図。

【図1】



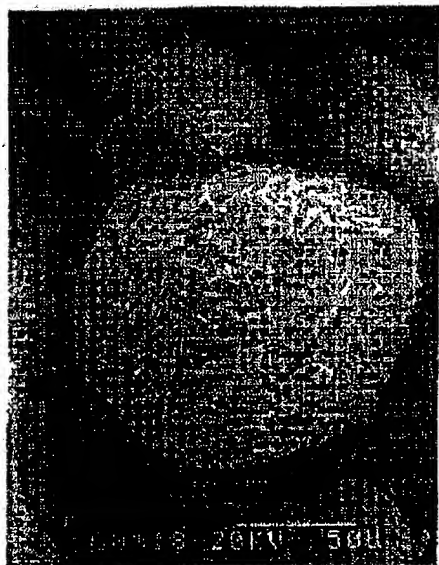
【図2】



(6)

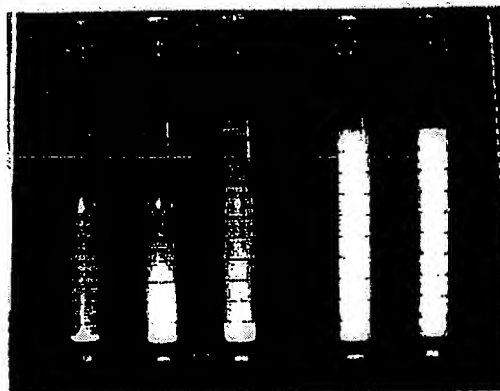
特開2000-288405

【図3】



【図4】

30分静置後



実施例  
3

実施例  
1

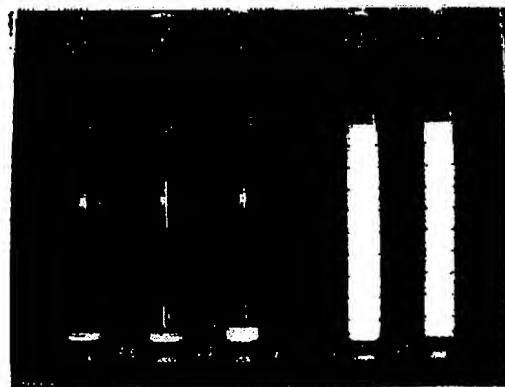
実施例  
2

比較例  
1

比較例  
2

【図5】

一夜静置後



実施例  
3

実施例  
1

実施例  
2

比較例  
1

比較例  
2

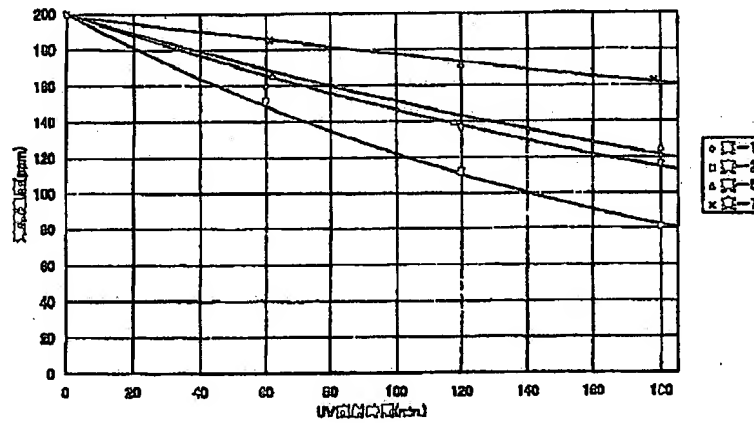


(7)

特開2000-288405

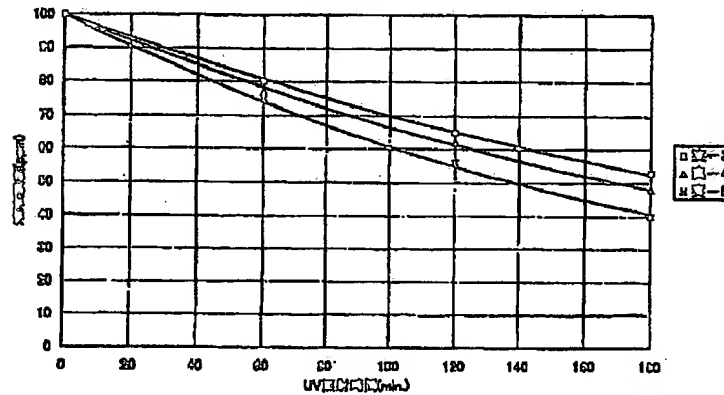
【図6】

99ノル分



【図7】

7ノル分



フロントページの続き

Fターム(参考) 4C080 AA07 BB02 HH05 JJ03 JJ04  
 KK08 MM02  
 4D048 AA05 BA07X BB01 BB08  
 EA01  
 4G069 AA03 AA08 BA48A BC50A  
 BC50B CA05 EA02X EA03X